



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ **DE 100 20 195 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 08 J 3/02
C 08 G 63/78
C 08 J 3/24
C 09 D 5/02
C 09 D 5/12
C 09 D 133/08
C 09 J 133/08
C 14 C 9/00
C 08 F 283/00
// B01F 11/02

⑯ Aktenzeichen: 100 20 195.4
⑯ Anmeldetag: 25. 4. 2000
⑯ Offenlegungstag: 31. 10. 2001

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Licht, Ulrike, Dr., 68309 Mannheim, DE;
Kielhorn-Bayer, Sabine, Dr., 67133 Maxdorf, DE;
Häberle, Karl, Dr., 67346 Speyer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ PU-modifizierte Miniemulsionspolymerivate
⑯ Wässrige Dispersion eines Polymeren, erhältlich durch Polymerisation redikalisch polymerisierbarer Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, dass in den dispergierten Monomertröpfchen Verbindungen P mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und mit mindestens einer reaktiven Endgruppe gelöst oder dispergiert werden, wobei die Verbindungen P keine Carbodiimidgruppen aufweisen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion eines Polymeren, erhältlich durch Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, dass in den dispergierten Monomertropfchen Verbindungen P mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und mit mindestens einer reaktiven Endgruppe gelöst oder dispergiert werden, wobei die Verbindungen P keine Carbodiimidgruppen aufweisen.

[0002] Im weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion durch Miniemulsionspolymerisation und ihre Verwendung als Bindemittel.

[0003] Urethan-modifizierte Emulsionspolymere sind aus zahlreichen Schriften bekannt, so z. B. aus DOS 3 806 066, DOS 19 645 761 oder EPS 815 152. Nachteilig an diesen Verfahren ist, dass stets in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt eine PUR-Dispersion hergestellt werden muss. Aus der älteren DE (OZ 51006) sind Emulsionspolymerate mit Carbodiimidgruppen enthaltenden Verbindungen bekannt.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren Emulsionspolymerate, die in einem kostengünstigen Verfahren mit Urethanen und/oder Harnstoffen und/oder Isocyanaten modifiziert werden können, ohne dass zuvor eine Polyurethan-Dispersion hergestellt werden muss. Die wässrigen Dispersionen sollen lagerstabil sein und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

[0005] Aus den Arbeiten von J. W. Gooch, H. Dong und E. J. Schork, Journal of Applied Polymer Science Vol. 76, Seite 105-114 2000 ist bekannt, Miniemulsionspolymerate mit Polyurethanen zu modifizieren. Allerdings wird nur von einem fertigen Polyurethan ausgegangen, das in der Monomerenmischung gelöst wird. Die Löslichkeit in den üblichen Monomeren limitiert die Anzahl der verwendeten PU-Strukturen auf niedermolekulare Polymere mit geringen Harnstoffgehalten. Gewünscht werden aber Eigenschaftskombinationen, wie sie von Mischungen der beiden Hochpolymeren, teilweise verzweigt oder vernetzt, (Emulsionspolymerate und Polyurethanharnstoffen) erzielt werden.

[0006] Demgemäß wurde die eingangs definierte wässrige Dispersion gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Herstellung der Dispersion und die Verwendung der Dispersion als Bindemittel.

[0007] Bevorzugte Endgruppen der Verbindungen P sind: OH-Gruppen, NH-Gruppen, SH-Gruppen und NCO-Gruppen.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält Verbindung P NCO-Endgruppen.

[0009] Bevorzugt handelt es sich um eine Verbindung P mit Urethangruppen.

[0010] Besonders bevorzugt ist Verbindung P ein Polyurethan(harnstoff) mit Isocyanatendgruppen.

[0011] Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die folgenden Einsatzstoffe in einer Polyadditionsreaktion umgesetzt:

- a) Diisocyanate mit 4 bis 30 C-Atomen,
- b) Diole, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen, und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,

- c) gegebenenfalls weiteren von den Aufbaukomponenten (a) bis (b2) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich

um alkoholische Hydroxylgruppen, primäre oder sekundäre Aminogruppen oder Isocyanatgruppen handelt und

d) gegebenenfalls von den Aufbaukomponenten (a) bis (c) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.

[0012] Gegebenenfalls können auch bei den Komponenten (b2) (c) und (d) hydrophile, bzw. potentiell hydrophile Aufbaukomponenten verwendet werden, wie sie in der DE 197 33 044 beschrieben sind. Sie haben aber nur sehr untergeordnete Bedeutung, da sie den Kostenvorteil der Dispersionen zunichst machen und bei dem bevorzugten Miniemulsionspolymerisationsverfahrens stören. Vorzugsweise werden sie nicht verwendet.

[0013] Bei den Aufbaukomponenten (a) kommen beispielsweise in Frage:

Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-1-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

[0014] Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Diole (b) vornehmlich höhermolekulare Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

[0015] Bei den Diolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z. B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid,

Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC(CH₂)_y-COOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

[0016] Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylen glykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentyl-

glykol. Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_x-OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

[0017] Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

[0018] Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_x-COOH ableiten, wobei z. eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleneinheit auch durch einen C₁- bis C₄-Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind epsilon-Caprolacton, beta-Propiolacton, gamma-Butyrolacton und/oder Methyl-epsilon-caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiseitigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des epsilon-Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

[0019] Daneben kommen als Aufbaukomponenten (b1) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF₃ oder durch Aaslagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wassersstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 1,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

[0020] Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxypolyolefine, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B. alpha,-omega-Dihydroxypolybutadien, alpha,-omega-Dihydroxypolymethacrylester oder alpha,-omega-Dihydroxypolyacrylester als Monomere (a2.1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A-0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

[0021] Die Polyole können auch als Gemische im Verhältnis 0,1 : 1 bis 2 : 9 eingesetzt werden.

[0022] Als Aufbaukomponenten (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzketigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.

[0023] Bevorzugt beträgt der Anteil der Diole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-%

und der Anteil der Aufbaukomponenten (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b1) zu den Aufbaukomponenten (b2) 0,1 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

[0024] Die Aufbaukomponenten (c), die von den Komponenten (a) und (b) verschieden sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiseitige nicht-phenolische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

[0025] Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die 15 zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

[0026] Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

[0027] Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 25 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

[0028] Für den gleichen Zweck können auch als Aufbaukomponenten (c) höher als zweiseitige Isocyanate eingesetzt werden. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethylidisocyanats.

[0029] Aufbaukomponenten (d), die gegebenenfalls mit verwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Aufbaukomponenten. Diese monofunktionellen Verbindungen können weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen tragen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In 50 Betracht kommen hierfür Aufbaukomponenten wie Isopropenyl-alpha,alpha-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

[0030] Bevorzugt enthalten Verbindungen P keine Doppelbindungen, abgesehen von solchen in aromatischen Systemen.

[0031] Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (d) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 60 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck.

[0032] Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in der Schmelze oder in einer Lösung von gegenüber Isocyanaten inertem Verbindungen. Besonders bevorzugt werden als Lösemittel bereits die Monomeren verwendet, aus denen später das 65 Polymer hergestellt wird.

[0033] Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Re-

aktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Aufbaukomponenten beeinflusst wird.

[0034] Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinnlaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

[0035] Der Gehalt an reaktiven Endgruppen, insbesondere der Isocyanatgruppen, in Verbindung P beträgt 0,1 bis 10%, bevorzugt 0,5-5%, berechnet aus den molaren Verhältnissen der reaktiven Ausgangsverbindungen.

[0036] Die isocyanathaligen Verbindungen P verseifen in der Dispersion und bilden dabei hochmolekulare Polyurethanharne aus, die besonders günstige Anwendungseigenschaften aufweisen.

[0037] Besonders bevorzugt sind Funktionalitäten (Mittelwert pro Molekül) der reaktiven Endgruppen in den Verbindungen P von 1,5 bis 3.

[0038] Werden die Verbindungen P mit einer NCO-Funktionalität > 2 aufgebaut, so werden auf einfache Weise vernetzte Polyurethanharne/Acrylathybride erhalten.

[0039] Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden durch Miniemulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen (Monomeren) in Gegenwart der Verbindungen P hergestellt. Der Gehalt an Verbindung P beträgt dabei 1%-90 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsumme aus Monomeren und Verbindung P, bevorzugt 5%-50%, besonders bevorzugt 10%-30%.

[0040] Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion ist die Methode der Miniemulsionspolymerisation. Dieses Verfahren wird in der Regel so durchgeführt, dass man in einem ersten Schritt aus einer Mischung aus den zu polymerisierenden Monomeren und dem PU-Prepolymeren eine Emulsion E1 erzeugt, worin diese Monomertröpfchen einen Durchmesser von < 1000 nm und vorzugsweise im Bereich von 50 bis 500 nm aufweisen. Anschließend wird die Emulsion E1 mit wenigstens einem Initiator unter Temperaturbedingungen, unter denen der Initiator eine radikalische Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Verbindungen auslöst, in Kontakt gebracht. Die mittlere Größe der Tröpfchen der dispergierten Phase der erfindungsgemäß zu verwendenden wässrigen Emulsion E1 lässt sich nach dem Prinzip der quasielastischen Lichtstreuung bestimmen (der sogenannte z-mittlere Tröpfchendurchmesser dz der unimodalen Analyse der Autokorrelationsfunktion). In den Beispielen wurde dazu ein Coulter N4 Plus Particle Analyser der Fa. Coulter Scientific Instruments verwendet (1 bar, 25°C). Die Messungen wurden an verdünnten wässrigen Emulsionen E1 vorgenommen, deren Gehalt an nicht wässrigen Bestandteilen 0,01 Gew.-% betrug. Die Verdünnung wurde dabei mittels Wasser vorgenommen, das zuvor mit den in der wässrigen Emulsion enthaltenen Monomeren gesättigt worden war. Letztere Maßnahmen sollen verhindern, dass mit der Verdünnung eine Änderung der Tröpfchengröße einhergeht.

[0041] Erfindungsgemäß sind die solchermaßen für die Emulsion E1 ermittelten Werte für dz normalerweise < 1 µm, häufig < 0,5 µm. Günstig ist erfindungsgemäß der dz-Bereich von 100 nm bis 300 nm bzw. von 200 bis 300 nm. Im Normalfall beträgt dz der erfindungsgemäß einzusetzenden wässrigen Emulsionen E1 > 40 nm.

[0042] Zur Herstellung der Emulsion E1 können beispielsweise Hochdruckhomogenisatoren angewendet werden. Die Feinverteilung der Komponenten wird in diesen Maschinen durch einen hohen lokalen Energieeintrag erzielt. Zwei Varianten haben sich diesbezüglich besonders bewährt:

Bei der ersten Variante wird die wässrige Makroemulsion

über eine Kolbenpumpe auf über 1000 bar verdichtet und anschließend durch einen engen Spalt entspannt. Die Wirkung beruht hier auf einem Zusammenspiel von hohen Scher- und Druckgradienten und Kavitation im Spalt. Ein Beispiel für einen Hochdruckhomogenisator, der nach diesem Prinzip funktioniert, ist der Niro-Soavi Hochdruckhomogenisator Typ NS1001L Panda.

[0043] Bei der zweiten Variante wird die verdichtete wässrige Makroemulsion über zwei gegeneinander gerichtete Düsen in eine Mischkammer entspannt. Die Feinverteilungswirkung ist hier vor allem von den hydrodynamischen Verhältnissen in der Mischkammer abhängig. Ein Beispiel für diesen Homogenisatortyp ist der Microfluidizer Typ M 120 E der Microfluidics Corp. In diesem Hochdruckhomogenisator wird die wässrige Makroemulsion mittels einer pneumatisch betriebenen Kolbenpumpe auf Drücke von bis zu 1200 atm komprimiert und über eine sogenannte "interaction chamber" entspannt. In der "interaction chamber" wird der Emulsionsstrahl in einem Mikrokanalsystem in zwei Strahlen aufgeteilt, die unter einem Winkel von 180° aufeinandergeführt werden. Ein weiteres Beispiel für einen nach dieser Homogenisierungsart arbeitenden Homogenisator ist der Nanojet Typ Expo der Nanojet Engineering GmbH. Allerdings sind beim Nanojet anstatt eines festen Kanalsystems zwei Homogenisierventile eingebaut, die mechanisch verstellt werden können.

[0044] Neben den zuvor erläuterten Prinzipien kann die Homogenisierung aber z. B. auch durch Anwendung von Ultraschall (z. B. Branson Sonifier II 450) erfolgen. Die Feinverteilung beruht hier auf Kavitationsmechanismen. Für die Homogenisierung mittels Ultraschall sind grundsätzlich auch die in der GB 22 50 930 A und der US 5,108,654 beschriebenen Vorrichtungen geeignet. Die Qualität der im Schallfeld erzeugten wässrigen Emulsion E1 hängt dabei nicht nur von der eingebrachten Schallleistung, sondern auch noch von anderen Faktoren, wie z. B. der Intensitätsverteilung des Ultraschalls in der Mischkammer, der Verweilzeit, der Temperatur und den physikalischen Eigenschaften der zu emulgierenden Stoffe, beispielsweise von der Zähigkeit, der Grenzflächenspannung und dem Dampfdruck ab. Die resultierende Tröpfchengröße hängt dabei u. a. von der Konzentration des Emulgators sowie von der bei der Homogenisierung eingetragenen Energie ab und ist daher z. B. durch entsprechende Veränderung des Homogenisierungsdrucks bzw. der entsprechenden Ultraschallenergie gezielt einstellbar.

[0045] Für die Herstellung der Emulsion E1 aus konventionellen Emulsionen mittels Ultraschall hat sich insbesondere die in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 197 56 874.2 beschriebene Vorrichtung bewährt. Hierbei handelt es sich um eine Vorrichtung, die einen Reaktionsraum oder einen Durchflussreaktionskanal und wenigstens ein Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen auf den Reaktionsraum bzw. den Durchflussreaktionskanal aufweist, wobei das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet ist, dass der gesamte Reaktionsraum, bzw. der Durchflussreaktionskanal in einem Teilschnitt, gleichmäßig mit Ultraschallwellen bestrahlt werden kann. Zu diesem Zweck ist die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschallwellen so ausgestaltet, dass sie im Wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums entspricht bzw., wenn der Reaktionsraum ein Teilschnitt eines Durchfluss-Reaktionskanals ist, sich im Wesentlichen über die gesamte Breite des Kanals erstreckt, und dass die zu der Abstrahlfläche im Wesentlichen senkrechte Tiefe des Reaktionsraums geringer als die maximale Wirkungstiefe der Ultraschallübertragungsmittel ist.

[0046] Unter dem Begriff "Tiefe des Reaktionsraums"

versteht man hier im Wesentlichen den Abstand zwischen der Abstrahlfläche des Ultraschallübertragungsmittels und dem Boden des Reaktionsraums.

[0047] Bevorzugt werden Reaktionsraumtiefen bis zu 100 mm. Vorteilhaft sollte die Tiefe des Reaktionsraums nicht mehr als 70 mm und besonders vorteilhaft nicht mehr als 50 mm betragen. Die Reaktionsräume können prinzipiell auch eine sehr geringe Tiefe aufweisen, jedoch sind im Hinblick auf eine möglichst geringe Versorpungsgefahr und eine leichte Reinigbarkeit sowie einen hohen Produktdurchsatz Reaktionsraumtiefen bevorzugt, die wesentlich größer als beispielsweise die üblichen Spalthöhen bei Hochdruckhomogenisatoren sind und meist über 10 mm betragen. Die Tiefe des Reaktionsraums ist vorteilhafterweise veränderbar, beispielsweise durch unterschiedlich tief in das Gehäuse eintauchende Ultraschallübertragungsmittel.

[0048] Gemäß einer ersten Ausführungsform dieser Vorrichtung entspricht die Abstrahlfläche des Mittels zum Übertragen von Ultraschall im Wesentlichen der Oberfläche des Reaktionsraums. Diese Ausführungsform dient zum absatzweisen Herstellen von Emulsionen E1. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann Ultraschall auf den gesamten Reaktionsraum einwirken. Im Reaktionsraum wird durch den axialen Schallstrahlungsdruck eine turbulente Strömung erzeugt, die eine intensive Quervermischung bewirkt.

[0049] Gemäß einer zweiten Ausführungsform weist eine derartige Vorrichtung eine Durchflusszelle auf. Dabei ist das Gehäuse als Durchfluss-Reaktionskanal ausgebildet, der einen Zufluss und einen Abfluss aufweist, wobei der Reaktionsraum ein Teilabschnitt des Durchflussreaktionskanals ist. Die Breite des Kanals ist die im Wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung verlaufende Kanalausdehnung. Hierin überdeckt die Abstrahlfläche die gesamte Breite des Strömungskanals quer zur Strömungsrichtung. Die zu dieser Breite senkrechte Länge der Abstrahlfläche, das heißt die Länge der Abstrahlfläche in Strömungsrichtung, definiert den Wirkungsbereich des Ultraschalls. Gemäß einer vorteilhaften Variante dieser ersten Ausführungsform, hat der Durchfluss-Reaktionskanal einen im Wesentlichen rechteckigen Querschnitt. Wird in einer Seite des Rechtecks ein ebenfalls rechteckiges Ultraschallübertragungsmittel mit entsprechenden Abmessungen eingebaut, so ist eine besonders wirksame und gleichmäßige Beschallung gewährleistet. Aufgrund der im Ultraschallsfeld herrschenden turbulenten Strömungsverhältnisse, kann jedoch auch beispielsweise ein rundes Übertragungsmittel ohne Nachteile eingesetzt werden. Außerdem können anstelle eines einzigen Ultraschallübertragungsmittels mehrere separate Übertragungsmittel angeordnet werden, die in Strömungsrichtung gesehen hintereinander geschaltet sind. Dabei können sowohl die Abstrahlflächen als auch die Tiefe des Reaktionsraums, das heißt der Abstand zwischen der Abstrahlfläche und dem Boden des Durchflusskanals variieren.

[0050] Besonders vorteilhaft ist das Mittel zum Übertragen von Ultraschallwellen als Sonotrode ausgebildet, deren der freien Abstrahlfläche abgewandtes Ende mit einem Ultraschallwandler gekoppelt ist. Die Ultraschallwellen können beispielsweise durch Ausnutzung des umgekehrten piezoelektrischen Effekts erzeugt werden. Dabei werden mit Hilfe von Generatoren hochfrequente elektrische Schwingungen (üblicherweise im Bereich von 10 bis 100 kHz, vorzugsweise zwischen 20 und 40 kHz) erzeugt, über einen piezoelektrischen Wandler in mechanische Schwingungen gleicher Frequenz umgewandelt und mit der Sonotrode als Übertragungselement in das zu beschallende Medium eingekoppelt.

[0051] Besonders bevorzugt ist die Sonotrode als stabförmiger, axial abstrahlender 1/2(bzw. Vielfache von 1/2)-Längsschwinger ausgebildet. Eine solche Sonotrode kann beispielsweise mittels eines an einem ihrer Schwingungsknoten vorgesehenen Flansches in einer Öffnung des Gehäuses befestigt werden. Damit kann die Durchführung der Sonotrode in das Gehäuse druckdicht ausgebildet werden, so dass die Beschallung auch unter erhöhtem Druck im Reaktionsraum durchgeführt werden kann. Vorzugsweise ist die Schwingungsamplitude der Sonotrode regelbar, das heißt die jeweils eingestellte Schwingungsamplitude wird online überprüft und gegebenenfalls automatisch nachgeregelt. Die Überprüfung der aktuellen Schwingungsamplitude kann beispielsweise durch einen auf der Sonotrode angebrachten piezoelektrischen Wandler oder einen Dehnungsmessstreifen mit nachgeschalteter Auswerteelektronik erfolgen.

[0052] Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausbildung derartiger Vorrichtungen sind im Reaktionsraum Einbauten zur Verbesserung des Durchströmungs- und Durchmischungsverhaltens vorgesehen. Bei diesen Einbauten kann es sich beispielsweise um einfache Ablenkplatten oder unterschiedlichste, poröse Körper handeln.

[0053] Im Bedarfsfall kann die Vermischung außerdem durch ein zusätzliches Rührwerk weiter intensiviert werden. Vorteilhafterweise ist der Reaktionsraum temperierbar.

[0054] Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man die Gesamtmenge der Emulsion E1 im Polymerisationsgefäß vorlegt. Die Polymerisation wird beispielsweise gestartet, indem man wenigstens einen Teil des Initiators zugibt und anschließend auf Polymerisationstemperatur erwärmt. Die verbleibende Initiatormenge gibt man dann kontinuierlich, portionsweise oder auf einmal zur Polymerisationsreaktion. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform erwärmt man zuerst auf Polymerisationstemperatur und gibt dann den Initiator in der oben beschriebenen Weise zu.

[0055] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt man zunächst aus den zu polymerisierenden Monomeren und dem Prepolymer eine Lösung her und überführt diese zusammen mit Wasser und der Hauptmenge, vorzugsweise der Gesamtmenge, an Emulgatoren und gegebenenfalls Schutzkolloiden in eine konventionelle Emulsion. Diese Emulsion homogenisiert man dann in der oben beschriebenen Weise zu einer Emulsion E1. Die so erhaltene Emulsion E1 wird dann kontinuierlich, mit konstanter oder zunehmender Zulaufrate, oder portionsweise, vorzugsweise nach Maßgabe des Fortschreitens der Polymerisation, in das auf Reaktionstemperatur befindliche Polymerisationsgefäß gegeben, das Wasser und vorzugsweise einen Teil des Initiators, insbesondere 1 bis 20% der gesamten Initiatormenge, enthält. Parallel zur Monomerzugabe erfolgt die Zugabe des Initiators. Hierbei kann die Emulsion in einer separaten Stufe vor Beginn der Polymerisation oder kontinuierlich nach Maßgabe ihres Verbrauchs, beispielsweise unter Anwendung der in der DE 197 56 874.2 beschriebenen Vorrichtung, hergestellt werden.

[0056] Bevorzugt ist das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 60 Gew.-% aus so genannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut.

[0057] Zu nennen sind z. B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Me-

thylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

[0058] Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

[0059] (Meth)acrylsäurealkylester mit einem Alkyrest > C₁₀, wie Stearylacrylat werden vorzugsweise nur in geringeren Mengen eingesetzt.

[0060] Vinylster von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaural, -stearat, Vinylpropionat, Versatricäurevinylester und Vinylacetat.

[0061] Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, a-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

[0062] Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0063] Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0064] Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt werden Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

[0065] Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt; solche mit einer Doppelbindung sind z. B. Ethen oder Propen.

[0066] Neben diesen Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere, z. B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, und deren Anhydride, Dicarbonsäuren und deren Anhydride oder Halester, z. B. Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid als Bestandteile enthalten.

[0067] Generell werden bei der Emulsionspolymerisation ionische und/oder nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

[0068] Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständliche müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Fetalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyrest: C₈ bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyrest: C₄ bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern der Sulfobornsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkyrest: C₈ bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkyrest: C₁₂ bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkyrest: C₁₂ bis C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkyrest: C₉ bis C₁₈).

[0069] Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

[0070] Handelsnamen von Emulgatoren sind z. B.

Dowfax 22 A1, Emulan? NP 50, Dextrol? OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan? OG, Texapon? NSO, Nekanil? 904 S, Lumiten? I-RA, Lumiten E 3065, SteinapolNLS etc.

[0071] Die Emulgatormenge zur Herstellung der wässrigen Emulsion E1 wird erfindungsgemäß zweckmäßig so gewählt, dass in der letztlich resultierenden wässrigen Emulsion E1 innerhalb der wässrigen Phase die kritische Micellbildungskonzentration der verwendeten Emulgatoren im

10 Wesentlichen nicht überschritten wird. Bezug auf die in der wässrigen Emulsion E1 enthaltene Menge an Monomeren liegt diese Emulgatormenge in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%. Wie bereits erwähnt, können den Emulgatoren Schutzkolloide an die Seite gegeben werden, die die

15 disperse Verteilung der letztlich resultierenden wässrigen Polymerisatdispersion zu stabilisieren vermögen. Unabhängig von der eingesetzten Emulgatormenge können die Schutzkolloide in Mengen bis zu 50 Gew.-%, beispielsweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-% bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt werden.

[0072] Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid.

[0073] Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-Oxidations (Red-Ox)-Initiator Systeme.

[0074] Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem Reduktionsmittel und einem Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

[0075] Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalialsalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

[0076] Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxidisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfonat. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein, z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

[0077] Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässrigen Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser bestimmt ist.

[0078] Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

[0079] Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation oder auch öllösliche Initiatoren Verwendung finden.

[0080] Bevorzugt wird die Emulgierung so schnell durchgeführt, dass mindestens 50% aller eingeführten NCO-Gruppen erhalten bleiben. Eine nachträgliche Modifizierung der enthaltenen Verbindungen P über ihre NCO-Gruppen,

mit z. B. den Aufbaukomponenten c) und/oder (d) ist somit möglich.

[0081] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dispersions eignen sich beispielsweise zum Verkleben oder Beschichten unterschiedlicher Substrate wie Holz, Metall, Kunststoffen, Papier, Leder oder Textil, sowie für die Imprägnierung von Textilien.

[0082] Je nach Verwendungszweck kann die wässrige Dispersion Zusatzstoffe wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Pigmente oder Füllstoffe, Fungizide etc. enthalten.

[0083] Die Dispersion kann auch mit üblichen Vernetzern zusätzlich gehärtet werden. Vernetzung mit wasseremulgierbaren Polyisocyanaten wie in der EP 206059 beschrieben ist möglich, andere Vernetzer, wie z. B. auf Aziridin- Epoxid- oder Carbodiimid- Basis oder mehrwertigen Ionen sind auch anwendbar.

[0084] Bei der Verwendung als Klebstoff können die Dispersions neben obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Verdickungsmittel, Weichmacher oder auch klebrigmachende Harze wie z. B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kopalohoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

[0085] Polymer-Dispersionsen, welche als Klebstoff Verwendung finden, enthalten besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate als Hauptmonomere im Polymer. Bevorzugte Anwendungen im Klebstoffgebiet sind auch Kaschierklebstoffe, z. B. für die Verbund- und Glanzfolienkaschierung (Verklebung von transparenten Folien mit Papier oder Karton).

[0086] Die Glasübergangstemperatur der Polymeren wird bei der Verwendung als Klebstoff bevorzugt auf Werte kleiner 50°C, insbesondere kleiner 20°C besonders bevorzugt kleiner 10°C eingestellt (ASTM 3418/82, "midpoint temperature" der Differentialthermoanalyse).

[0087] Die Dispersion kann auch mit anderen Dispersions polymerer Verbindungen, wie z. B. radikalischen Polymerisationen, Polykondensations- oder Polyadditionsprodukten, gemischt werden. Die wässrige Dispersion und ihre Mischungen können nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Substrate aufgebracht werden.

Beispiel 1

Herstellung des Polyurethanprepolymers mit Isocyanatengruppen

[0088] 180 g einer Schmelze eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und Butandiol -1,4 mit einer Hydroxylzahl von 46 mg KOH/g wurden mit 0,03 g Dibutylzinndilaurat unter Röhren auf 60°C erhitzt. Dann wurden 20,98 g Isophorondiisocyanat zugegeben und bis zum Erreichen eines NCO-Gehaltes von 0,95 bei 72°C gerührt. Es wurde mit 240 g n-Butylacrylat verdünnt und abgekühlt. Es wurde mit weiteren 560 g Butylacrylat verdünnt.

Herstellung des Miniemulsionspolymerisates 1 in Zulauffahrweise

[0089] In einem Reaktionsgefäß mit Rührer wurde eine wässrige Emulgatorlösung aus 3, 60 g Steinapol NLS (15%ig) vorgelegt (Vorlage 1). Hierzu gab man innerhalb von 2 Minuten 225 g der Lösung des PU-Prepolymers aus Beispiel 1.1. Anschließend rührte man weitere 10 Minuten. Die dabei resultierende, konventionelle PU-Prepolymer-haltige Monomeremulsion wurde wie oben schon beschrieben 10 min mittels Ultraschall homogenisiert. Diese Miniemul-

sion wurde dann in ein Zulaufgefäß 1 gegeben, aus dem die Miniemulsion in die Vorlage 2, bestehend aus 125 g Wasser, 0,54 g Dissolvine und 2,16 g Zulauf 2 (1,80 g Natriumperoxodisulfat und 34,20 g Wasser) getropft werden konnte.

5 Die Vorlage 2 wurde in einem Polymerisationsgefäß vorgelegt und unter Röhren auf 80°C erwärmt. In Zulaufgefäß 2 wurde die Initiatorlösung gegeben (1,80 g Natriumperoxodisulfat und 34,20 g Wasser). Nach Erhitzen der Vorlage 2 auf 80°C wurden Zulauf 1, Zulauf 2 und Zulauf 3 (7,2 g 10%ige Natronlauge) gleichzeitig gestartet und in die Vorlage 2 unter Röhren innerhalb von 1 Stunde zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 1 und Zulauf 2 in die Vorlage 2 wurde noch 30 Minuten bei 80°C nachpolymerisiert und kühlte dann auf 25°C ab. Die Eigenschaften 15 der so erhaltenen Dispersion sind folgende:
Feststoffgehalt: 32,9%
dz-Wert Dispersion: 298 nm
pH-Wert: 7,9

Beispiel 2

2.1. Herstellung eines PU-Prepolymers mit Isocyanatengruppen

25 [0090] 182 g einer Schmelze eines Polyesterdiols aus Adipinsäure und Butandiol -1,4 mit einer Hydroxylzahl von 46 mg KOH/g wurde mit 0,12 g Dibutylzinndilaurat unter Röhren auf 60°C erhitzt. Dann wurden 18,5 g Hexamethylenediisocyanat zugegeben und bis zum Erreichen eines 30 NCO-Gehaltes von 1,4% bei 74°C gerührt. Es wurde mit 240 g n-Butylacrylat verdünnt und abgekühlt. Es wurde mit weiteren 563 g Butylacrylat verdünnt.

2.2. Herstellung des Miniemulsionspolymerisates 2 in Zulauffahrweise

35 [0091] In einem Reaktionsgefäß mit Rührer wurde eine wässrige Emulgatorlösung aus 3, 60 g Steinapol NLS (15%ig) vorgelegt (Vorlage 1). Hierzu gab man innerhalb von 2 Minuten 225 g der Lösung des PU-Prepolymers aus Beispiel 2.1. Anschließend rührte man weitere 10 Minuten. Die dabei resultierende, konventionelle PU-Prepolymer-haltige Monomeremulsion wurde wie oben schon beschrieben mittels Ultraschall homogenisiert. Diese Miniemulsion 45 wurde dann in ein Zulaufgefäß 1 gegeben, aus dem die Miniemulsion in die Vorlage 2, bestehend aus 125 g Wasser, 0,54 g Dissolvine und 2,16 g Zulauf 2 (1,80 g Natriumperoxodisulfat und 34,20 g Wasser) getropft werden konnte. Die Vorlage 2 wurde in einem Polymerisationsgefäß vorgelegt und unter Röhren auf 80°C erwärmt. In Zulaufgefäß 2 wurde die Initiatorlösung gegeben (1,80 g Natriumperoxodisulfat und 34,20 g Wasser). Nach Erhitzen der Vorlage 2 auf 80°C wurden Zulauf 1, Zulauf 2 und Zulauf 3 (7,2 g 10%ige Natronlauge) gleichzeitig gestartet und in die Vorlage 2 unter Röhren innerhalb von 1 Stunde zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 1 und Zulauf 2 in die Vorlage 2 wurde noch 30 Minuten bei 80°C nachpolymerisiert und kühlte dann auf 25°C ab. Die Eigenschaften 55 der so erhaltenen Emulsion und Dispersion sind folgende:
Feststoffgehalt: 33,6%
dz-Wert Dispersion: 337 nm
pH-Wert: 8,0

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines Polymeren, erhältlich durch Polymerisation radikalisch polymerisierbarer Verbindungen (Monomere), **dadurch gekennzeichnet**,

dass in den dispergierten Monomertröpfchen Verbindungen P mit Urethan- und/oder Harnstoffgruppen und mit mindestens einer reaktiven Endgruppe gelöst oder dispergiert werden, wobei die Verbindungen P keine Carbodiimidgruppen aufweisen. 5

2. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen P um Polyurethanprepolymere mit NCO-Endgruppen handelt.

3. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen P einen NCO-Gehalt von 0,1 bis 10 Gew. aufweisen. 10

4. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen P keine Doppelbindungen, abgesehen von solchen in 15 aromatischen Ringsystemen, tragen.

5. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen P keine ionischen Gruppen und keine Polyalkylenoxydgruppen mit mehr als 5 Ethylenoxid-Einheiten 20 enthalten.

6. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Emulsionspolymerisat erhältlich ist nach der Methode der Miniemulsionspolymerisation, bei der die in Wasser emulgierten Monomertröpfchen einen Teilchendurchmesser von bis zu 1 µm aufweisen und die Verbindungen P in diesen Monomertröpfchen gelöst oder dispergiert sind. 25

7. Wässrige Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer 30 insgesamt zu mindestens 40 Gew.-% aus Hauptmonomeren ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylresten von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylthern von 1 bis 10 35 C Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und mit einer oder zwei konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren besteht. 40

8. Mischungen der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 mit anderen wässrigen Dispersionen auf Basis von Polymerisaten, Polykondensaten und Polyaddukten.

9. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion einen Vernetzer enthält. 45

10. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Vernetzer um eine Verbindung aus der Gruppe der Polyisocyanate, Aziridine, Carbodiimide und Epoxide handelt. 50

11. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel und zur Lederzurichtung. 55

13. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Bindemittel in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder als Bindemittel für Faservliese. 60

14. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Bindemittel für Käschierklebstoffe. 65

15. Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, enthaltend eine wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

16. Mit einer wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 beschichtete Substrate.